

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062748

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

B24B 37/00
 B29C 45/00
 B29C 45/37
 C08G 18/00
 C08J 5/14
 H01L 21/304
 //(C08G 18/00
 C08G101:00)
 B29K 75:00
 B29K105:04
 B29L 31:00
 C08L 75:04

(21)Application number : 2001-254971

(71)Applicant : INOAC CORP
 ROGERS INOAC CORP

(22)Date of filing : 24.08.2001

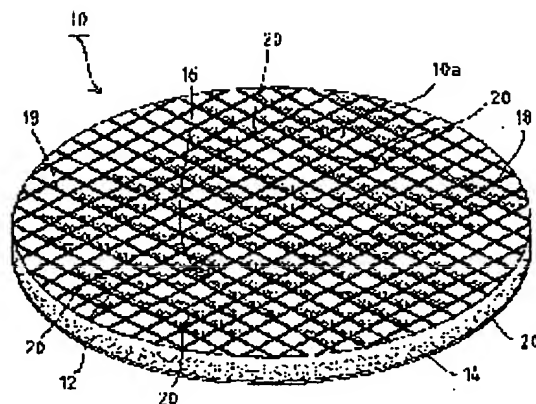
(72)Inventor : HISHIKI SEIGO

(54) ABRASIVE PAD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an abrasive pad of high quality, which is preferably used for chemical mechanical polishing (CMP) of a semiconductor wafer or the like, for example, not affected by change of polishing condition during polishing, and assures a superior polishing rate, elimination of steps, and uniformity on a surface.

SOLUTION: A raw material of polyurethane or polyurea and various kinds of auxiliary materials are mixed, and a gas dissolved material which is obtained by dissolving an inert gas under a pressurized condition is formed into a polyurethane group foam 12 through a reactive injection forming method. The polyurethane group foam 12 which is provided with fine and uniform cells 20 suitable for polishing semiconductor materials or the like, is used for the abrasive pad.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The gas dissolved raw material which mixes the main raw material and the various auxiliary materials of polyurethane or poly urea, and is made to come to dissolve inert gas in this under pressurization It is polyurethane system foam (12) of the necessary configuration acquired by injecting to (58) in a reaction injection die by reaction injection molding. Said polyurethane system foam (12) The pad for polish characterized by having the detailed and uniform cel (20) which reacted within said injection-molding mold (58), and was suitable for polish of a semiconductor material etc.

[Claim 2] The pitch diameter of said cel (20) is a pad for polish according to claim 1 preferably set as the range of 15-30 micrometers 1-50 micrometers.

[Claim 3] For said polyurethane system foam (12), the bulk density is 3 and the pad for polish according to claim 1 or 2 preferably set as the range of 0.7 - 1.0 g/cm³ 0.6-1.0g/cm.

[Claim 4] For the Shore D degree of hardness (it specifies to ASTM D 2240), said polyurethane system foam (12) is 40-80, and a pad for polish given in any of claims 1-3 preferably set as the range of 55-75 they are.

[Claim 5] As one of said the auxiliary materials, the maximum of a storage modulus [in / by this / the crystallinity of the foam obtained using aromatic series diamine is raised, and / 10-90 degrees C] (G') and a loss tangent (a tandelta= loss modulus (G'') / storage modulus (G')) is a pad for polish given in any of claims 1-4 which are less than 3 times of the minimum value they are.

[Claim 6] The pad for polish given in any of claims 1-5 they are with which a predetermined pattern is given to said reaction injection die (58), and this pattern is imprinted by the front face of said polyurethane system foam (12) by this.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the pad for polish which can be used suitable for the chemical machinery polish (Chemical Mechanical Polishing;CMP) which can grind the member as which flush-ization of that front face is required in the precision with a still more expensive semi-conductor wafer etc. in a detail about the pad for polish.

[0002]

[Description of the Prior Art] The advancement of information technology devices, such as a computer, is mentioned as important technology supporting the latest fast technical progress. It is not an overstatement even if it says that the advancement of said information technology is attained by high-performance-izing and high integration of the VLSI device which constitutes, CPU (central processing unit), i.e., this CPU, of the information machines and equipment used. While pursuing horizontal high integration of said VLSI, i.e., detailed-izing of a component, as one of the approaches which may raise greatly this high-performance-izing and high integration, multiplexing of vertical high integration, i.e., wiring, is being carried out.

[0003] In multiplexing of said wiring, it is that a surface uneven level difference secures the depth of focus (DOF) of the optical lithography at the time of exposing the circuit pattern of metal wiring of the interlayer insulation film mentioned later, a wiring metal membrane, etc. namely, is [the most important factor] smaller than the depth of focus of this pattern exposure, therefore highly precise flattening is needed. This is because focusing cannot fully be performed or formation of detailed wiring structure will become impossible, if the uneven level difference more than fixed exists in an interlayer insulation film, a wiring metal membrane, etc. in the process which forms the multilayer interconnection with which wiring was multiplexed.

[0004] In conventional SOG (Spin on Glass) or etchback, it is becoming it is difficult and general as an approach of replacing with these ultraprecise polishing [of CMP (chemical machinery polish) etc.] achievement of the above-mentioned highly precise flattening. Flattening by said CMP is carried out by using the abrasive material (this vocabulary being hereafter used also in this invention, since it is generally called a slurry) which mixes and distributed particles, such as a silica and an alumina, in the water solution with alkaline or acid chemical corrosion nature, and elastic abrasives (henceforth the pad for polish) for the ground front face of flattening-ed objects, such as a semi-conductor wafer.

[0005] The polyurethane foam which can manufacture under control the surface air-bubbles structure where elastic foam, such as a nonwoven fabric and polyurethane, is used, and a lint etc. is not especially discharged as said pad for polish at the time of polish, and said slurry can be held was especially suitable. the pad for polish which make said polyurethane foam the quality of the material set up the raw material and the process condition, produced the big letter polyurethane foam of a block (henceforth a cake) by the chemical foam method so that it might have physical properties, such as a predetermined degree of hardness and elasticity, and it be manufactured by process this cake into the suitable configuration for polish of disk superiors by finally give punching etc. as a sheet-like object of predetermined thickness by carry out slice processing etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, said pad for polish manufactured by the chemical foaming method is inherent in the problem from which the magnitude of a cel and the distribution which has big effect on the maintenance degree of the slurry which influences the display flatness of the product which is formed in the interior and is finally obtained etc. cannot fully control, but becomes an ununiformity, and the precise polish which attains sufficient display flatness as a result, and excel becomes difficult.

[0007] Moreover, since the sheet-like object which serves as a radical of the pad for polish of predetermined

thickness by slicing at another logging process has been obtained from said cake, although the surface surface-smoothness of the pad for polish finally obtained is based on the precision of this logging process, it will not be able to say that this precision is high enough, but the flattening precision of a flattening-ed object will be determined in the phase of the quality of the material of this pad for polish. When giving slice, and cutting and grinding to the macromolecule material like polyurethane foam generally, since a cutter etc. cuts with a cutting part with the viscoelasticity which this macromolecule material has and the variation rate of ** and the so-called recess arise, control of 10 micrometers or less is known as it is difficult.

[0008] On the other hand, as a means of the improvement in flattening in said CMP, an improvement (low voltage and quantity relative-velocity polish) of polish conditions or high degree-of-hardness-ization of the pad for polish can be considered. However, achievement is difficult, and when it is the latter, if a setup of degree-of-hardness-izing is difficult and this degree of hardness is too high, we will be anxious [with change of the physical properties at the time of the polish whose quality of the material of the pad for polish has the former, i.e., change of viscoelasticity] about the scratch (getting damaged) to a ground front face with this pad for polish. Although it can attain to some extent also by advancing densification about the latter high degree-of-hardness-ization, if the holdout (quantification of the slurry amount of supply in a wafer side) of the slurry in said pad front face for polish is taken into consideration, by the process which cannot form a detailed cel like the general chemical foaming method or the physical foaming method, in proportion to densification, fault arises in cel distribution, and the homogeneity distribution nature of this cel cannot be attained. Furthermore, although fund investment which relates to large plant-and-equipment investment of the purchase of a new grinder etc. although use of the pad for polish of a linear polish method with the long perimeter is proposed as one of the improvement approaches of the former polish conditions is needed and it can become the fundamental method of solution in question recently, it cannot introduce easily.

[0009] In CMP used for the component separation method especially called trench separation (Shallow Trench Isolation;STI), the low voltage quantity linear-velocity polish with a high degree-of-hardness pad is proposed as a device which mitigates the dependency over an isolation pattern. However, in the case of the pad for polish of polyurethane foam, the temperature on this front face of a pad will rise by friction with a ground front face during polish in an instant. Consequently, the viscoelasticity on said front face for polish of a pad changes, and the fault from which a polish rate, i.e., the polish rating per unit time amount, becomes unstable is also pointed out.

[0010]

[Objects of the Invention] This invention is proposed in view of the problem inherent in the pad for polish concerning a Prior art so it solves this suitably, for example, it is used suitable for chemical-machinery polish (Chemical Mechanical Polishing: CMP) of a semi-conductor wafer etc., and it aims at providing the quality pad for polish which can attain the polish rate and the level difference dissolution nature which did not receive effect in the polish condition change under polish, but was excellent in it, and the homogeneity within a field.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The pad for polish applied to this invention in order to conquer said technical problem and to attain the desired end The gas dissolved raw material which mixes the main raw material and the various auxiliary materials of polyurethane or poly urea, and is made to come to dissolve inert gas in this under pressurization It is polyurethane system foam of the necessary configuration acquired by injecting in a reaction injection die by reaction injection molding, and said polyurethane system foam is characterized by having the detailed and uniform cel which reacted within said injection-molding mold and was suitable for polish of a semiconductor material etc.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Next, about the pad for polish concerning the suitable example of this invention, a suitable example is given and it explains below. An invention-in-this-application person used to do the knowledge of the polyurethane system foam which can be adopted it is strong to fluctuation of polish conditions, and suitable for the pad for polish which can maintain the outstanding polish rate and level difference dissolution nature being obtained by controlling physical properties, such as a degree of hardness, a diameter of a cel, and a consistency, to arbitration while fabricating the gas dissolved raw material which made inert gas dissolved in a polyurethane system raw material by reaction injection molding. Moreover, as a cross linking agent, the knowledge of the ability to also control the viscoelasticity change by the temperature which polyurethane system foam has was collectively carried out by adopting for example, aromatic series diamine.

[0013] As shown in drawing 1, the pad 10 for polish concerning this example is fabricated in the shape of a circular sheet, and consists of fundamentally polyurethane system foam 12 which constitutes polished surface 10a, and a buffing pad 14 by which the laminating was carried out to the whole one side side abbreviation for this foam 12 in one. Moreover, said some of pads 10 for polish are equipped with the scuttle 16 for polish terminal point detection which can always check the situation of the ground front face of the flattening-ed object which has translucency and is ground at the time of use of this pad while continuing and preparing for the overall length of the thickness direction of this pad 10. In addition, as said scuttle 16 for polish terminal point detection, it is said polyurethane system foam 12 and this quality of the material, and a solid resin object etc. is used suitably. It is because the situation which familiarity by the polyurethane system foam 12 which constitutes polished surface 10a of said pad 10 for polish, this quality of the material, then this polyurethane system foam 12 fabricated by reaction injection molding becomes good, and separates during polish can be avoided.

[0014] About the pad 10 for polish equipped with said scuttle 16 for polish terminal point detection, it is using the surface plate for polish equipped with a necessary light-emitting part and the necessary sensitization section as shown in drawing 2, and a polish activity can be done, checking serially whenever [polish / of the polished surface-ed in a flattening-ed object]. For this reason, the processing margin needed for polish can be made into the minimum, and, as a result, reduction and efficient polish of polish time amount can be attained.

[0015] Moreover, the spillway 18 of the predetermined depth for discharging efficiently the so-called polish waste generated from a flattening-ed object at the time of the slurry for polish and polish out of a system is formed in polished surface 10a of said pad 10 for polish in the shape of a grid. Generally the depth of this spillway 18 is set as about 0.1-0.5mm, although an optimum value changes with the quality of the materials and the polish rates of said flattening-ed object. Moreover, although a configuration which drills much punching of diameters of necessary, such as the shape of concentric circular [of the core same as a configuration pattern with which said spillway 18 is formed as said pad 10 for polish other than the shape of an above-mentioned grid], a curled form, or a radiation, is adopted If it is the configuration which can discharge said polish waste efficiently, no matter it may be what configuration, it is employable with movement of the rotation accompanying polish of this pad 10 for polish at the time of polish instead of what is limited to these configurations etc.

[0016] In order to ** to an understanding of future explanation about the manufacturing installation by the reaction injection molding which manufactures said pad 10 for polish, the manufacturing installation of this pad 10 for polish that makes polyurethane foam the quality of the material, and the outline of reaction injection molding are explained.

[0017] Said manufacturing installation 50 consists of fundamentally the 1st raw material tank 52 which stores a polyol (polyamine) component as shown in drawing 3, a 2nd raw material tank 54 which stores an isocyanate component, a mixing head 56, and a reaction injection die 58, and this 1st raw material tank 52, a mixing head 56 and this 2nd raw material tank 54, and the mixing head 56 are connected in supply lines 61 and 62, respectively. On the path which Mixers 52a and 54a are arranged by said 1st and 2nd raw material tanks 52 and 54, respectively, and stirs under control of each raw material stored in each raw material tank 52 and 54, and results in said mixing head 56, the equipment S1, such as sending-out pumps, such as a strainer and a meta-ring pump, and a high-pressure filter, is formed, respectively.

[0018] And from said mixing head 56, the return ducts 63 and 64 for returning each raw material with which injection was not presented to said raw material tanks 52 and 54 are formed, respectively. About said polyol component, it is the path of said 1st raw material tank 52, a mixing head 56, and the 1st raw material tank 52. About an isocyanate component, it always circulates by the pressure of 0.1 - 50MPa extent, respectively by the path of said 2nd raw material tank 54, a mixing head 56, and the 2nd raw material tank 54. Moreover, the equipment S2, such as a heat exchange machine, is installed in the middle of the path of said return ducts 63 and 64 if needed.

[0019] When said manufacturing installation 50 explains reaction injection molding using the process which manufactures polyurethane system foam, the inside of said 1st raw material tank 52 and 2nd raw material tank 54 All are pressurized by the constant pressure of the range of 0.1-50MPa which does not cause trouble to a sending-out pump with inert gas, such as air or desiccation nitrogen gas. Moreover, each raw material in each raw material tank 52 and 54 is stirred with constant speed by Mixers 52a and 54a, respectively, and is held at predetermined temperature. Moreover, the management of said both raw material tanks 52 and 54 is covered with inert gas, this raw material will convect in stirring of each raw material by said mixers 52a and 54a, and, as a result, the inert gas of predetermined capacity will be dissolved in this raw material according

to a bubbling operation. What is necessary is just to consider as the gas dissolved raw material which it is not necessary to make inert gas dissolved in the both sides of a polyol component and an isocyanate component in fact, and predetermined auxiliary materials, such as a catalyst, a chain elongation agent, and/or a cross linking agent, were added and mixed [raw material], and made this inert gas chemically dissolved in this extremely stable BORIORU component here.

[0020] In addition, the polyurethane of the polyurethane system foam as used in the field of this invention is the generic name of the polymer which has urethane (urea) association generated by the polyaddition reaction of organic isocyanate and an active hydrogen compound, the polyurethane actually used uses the poly isocyanate and polyol as a base material, it is compounded by the above-mentioned auxiliary material being suitably added by this, and the polymer which had various physical properties with such combination is obtained. Moreover, if polyaddition reactions of the above-mentioned polyurethane composition, such as CO₂ with a large diffusion coefficient, and N₂ and Ar with comparatively easy other acquisition, a dried air (not usually used since the moisture contained reacts with isocyanate, generates gas and influences the foaming condition of foam when it is highly humid air), etc. are not affected as said inert gas, it can adopt.

[0021] As said polyol component, polyether polyol, polyester polyol, polycarbonate polyol, or polydien system polyol is used, and such polyols are independent or are used in the form which used two or more kinds together. Moreover, the various matter with which the hydroxyl group which said polyol component has is permuted by the amino group as said polyamine component is used suitably.

[0022] As said isocyanate component, toluene diisocyanate (TDI), a TDI prepolymer, methylenediphenyldiisocyanate (MDI), KURUDO MDI, a polymeric MDI, the urethodione denaturation MDI, or carbodiimide denaturation MD1 grade is used. Moreover, the matter which may use these prepolymers and can be further used for this invention is [0023] which is not what is limited only to each matter given in here. And collision mixing of said each two raw materials is carried out within said mixing head 56. By predetermined time injection being carried out into the reaction injection die 58 which has cavity 58a of the external profile configuration of said pad 10 for polish which should be manufactured immediately, and was set as predetermined mold internal pressure While the reaction and hardening of this mixed raw material advance, the inert gas dissolved in this raw material is made to emit, and the foam which this raw material was made to foam using expansion of this inert gas, and made said cavity 58a the external profile configuration is fabricated. Therefore, about said buffing pad 14 and the scuttle 16 for polish terminal point detection, it is installing a correspondence member in the predetermined location in said reaction injection die 58 beforehand, and said spillway 18 can be easily attached or formed by making said cavity 58a into a corresponding configuration.

[0024] It is injecting said inert gas about foaming in the reaction injection die 58 which is in a lower or high pressure condition from under gas saturation pressure, and is made by making this inert gas emit into this mixed raw material according to an operation of pressure variation, such as reduced pressure. Under the present circumstances, about emission of said inert gas, if it is among the mixed raw material of the same balance system in which this gas is dissolved, it will become homogeneity and the cel which is emitted at random and has a diameter of the abbreviation same, without discovering the heterogeneity by the part, since it is made by the same probability regardless of a part and the expansion rate of emission gas also serves as abbreviation identitas. Moreover, since it is the same balance system as mentioned above, the effectiveness that become an abbreviation real ball configuration and the thrust of foam becomes homogeneity is expected.

[0025] Moreover, expansion of said cel is fundamentally determined by the rate at which it is mixed and a reaction and hardening advance, and this is controlling the rate of said reaction. When it is shown that it is controllable, the degree of a cel, i.e., the diameter, of expansion of said cel, and said reaction injection molding is used While it is usable even if a reaction and a cure rate are the raw material presentations which cannot be fabricated by other quick shaping approaches since it is injected by the die 58 immediately after mixing the raw material of two phases, the foam of the smaller diameter condition of a cel can be manufactured.

[0026] In addition, said reaction injection molding is the manufacture approach conventionally used as the shaping approaches, such as interior equipment of an automobile. Volatilize by whenever [low-temperature / besides the approach of the inert gas dissolved use mentioned above as the foaming approach]. For example, liquids, such as a low-molecular-weight KURORU fluoro hydrocarbon, a methylene chloride, and a pentane, are used, volatilize from the liquefied reaction mixture before hardening, and form a cel. After adding the water as the so-called physical foaming method and a foaming agent for a polyol component and mixing this with an isocyanate component, separate a carbon dioxide as foaming gas

by the reaction with isocyanate, and form a cel. Although the so-called mechanical foaming method which blows said inert gas into the so-called chemical foaming method, a reaction mixture, or one raw material, and forms a cel by making it shear at the time of stirring can adopt suitably Since it may get worse about the homogeneity dispersibility of a cel and the identity of the diameter of a cel which are acquired, consideration is required.

[0027] Moreover, although the about several micrometers high density layer called a skin is usually formed in the front face of the foam obtained by said reaction injection molding, since this skin is easily removable in conditioning of the pad for polish, i.e., preparations for use, for the use application as a pad for polish, a problem is not produced especially. Furthermore, while raising the dissolution rate of inert gas, the approach of using the supercritical fluid which increased gas saturated concentration remarkably is also consulted.

[0028] If polished surface 10a of said pad 10 for polish is expanded, as the inert gas emitted by the above-mentioned operation becomes origin and the cel 20 of a large number which have a diameter of the abbreviation same shows drawing 4, it will distribute to homogeneity at the whole. The diameter of a cel of said cel 20 is influenced with time amount, a consistency, etc. until a raw material is injected by the reaction injection die internal pressure, the gas saturation pressure (raw material tank internal pressure), and the cure condition (temperature and time amount) list which are the reaction injection process condition mentioned later and it hardens in them at the time of the gelation time, i.e., reaction injection molding.

[0029] Said diameter of a cel will become large-like proportionally, if the gelation time etc. becomes long according to conditions, like will become small in inverse proportion if die internal pressure etc. is high, and curing temperature becomes low. Said die internal pressure and curing temperature can control the gelation time by setup to arbitration by adjustment of raw material reactivity by a catalyst etc., respectively, and said diameter of a cel is controllable also by the bulk density of the foam obtained (after-mentioned). In addition, although the diameter of a cel can be controlled also by raising the viscosity of a raw material, since it is possible that perfect-izing of mixing, the fluidity in a die, etc. get worse, suitable use is not made.

[0030] 1-50 micrometers of averages of said diameter of a cel are preferably set as the range of 15-30 micrometers. Since the cel depth of said polished surface 10a becomes small when said diameter of a cel is especially made about -30micrometer and into detailed magnitude, the amount of conditioning (dressing) can be made small. Simplification of this dressing controls the abrasion loss of the pad for polish, and does so the effectiveness of the improvement in a life of a scouring pad 10 as a result.

[0031] When the pitch diameter of said cel is less than 1 micrometer, generate comparatively easily, a polish condition becomes unstable, and the blinding of the cel by an edge lappet, polish waste, etc. of the cross section in the pad 10 for polish manufactured makes the count of a dressing increase, and must stop in addition, having to carry out frequently. When exceeding 50 micrometers, it is easy to be generated with a rose in the diameter of a cel, the homogeneity holdout of a slurry falls, and the quality of the pad 10 for polish stops moreover, being stable as a result. Furthermore, when remarkable with [this] a rose, a consistency difference arises partially in the pad 10 for polish, and it is possible to also give trouble to a polish condition.

[0032] About said ** (appearance) consistency, although the diameter of a cel is also affected as mentioned above, it has big effect to a polish rate more than it. Namely, as shown in drawing 5, when said diameter of a cel is the same, it is for the ratio of the flat part part (part which can be ground):cel part on polished surface 10a (a part for a slurry and a polish waste attaching part) to change with consistencies. It is preferably set as the range of 0.7 - 1.0 g/cm³. the bulk density -- 0.6 - 1.0 g/cm³ -- When obtaining foam by reaction injection molding using the gas dissolved mixing raw material which said inert gas made generally dissolved, this bulk density can be easily adjusted by [to the reaction injection die 58 of this mixed raw material] changing, the transfer speed, i.e., the impregnation time amount, of injection. Moreover, the amount of the inert gas made beforehand dissolved in a raw material may be adjusted.

[0033] When said bulk density is less than three 0.6 g/cm³, even if the degree of hardness mentioned later is enough, while the rate (a part for a slurry and a polish waste attaching part), i.e., a cel part, that the detailed cel in said polished surface 10a occupies increases, the amount of (part which can be ground) flat part decreases (refer to drawing 5 (a)). By this, a slurry will exist on the flat part part of said polished surface 10a, the time amount which grinds a polished surface-ed will become short (refer to drawing 5 (b)), and, as a result, a polish rate will get worse. Moreover, when exceeding 1.0 g/cm³, said polished surface 10a approaches a solid condition (refer to drawing 5 (c)), the capacity to hold a slurry as foam will fall remarkably (refer to drawing 5 (d)), it becomes impossible to consume a slurry efficiently, and the running cost of the polish [itself] will increase. Furthermore, dryness of the slurry in polished surface 10a in the pad 10 for polish causes condensation of a polish particle, and causes a scratch.

[0034] Moreover, when the ingredient degree of hardness of the polyurethane system foam 12 which makes said pad 10 for polish also considers the polish engine performance, it is one of the important indexes, and in this invention, the Shore D degree of hardness is 40-80, and the thing preferably set as the range of 55-75. When said Shore D degree of hardness is less than 40, it is too soft, and it gets used to the uneven front face of flattening-ed objects, such as a wafer, and the positive polish from heights is not made, but a big processing margin is needed, and futility increases. On the other hand, when the Shore D degree of hardness exceeds 80, a scratch will occur in a polished surface-ed with the wafer waste of pad 10 the very thing for polish which can be shaved at the time of polish. Therefore, as a Shore D degree of hardness of the pad for polish which is not made to generate the above-mentioned scratch and is excellent in level difference dissolution nature, that of 55-75 is suitable.

[0035] Moreover, the homogeneity within a field of a flattening-ed object may be raised by multilayering the matter softer than the polyurethane system foam 12 like said buffing pad 14 which constitutes polished surface 10a. Furthermore, the pad for polish used as the range of 55-75 has the advantageous Shore D degree of hardness like the above-mentioned also in the viewpoint of prevention of structural processing defects, such as dishing seen with the conventional metal CMP, or erosion.

[0036] Said Shore D degree of hardness becomes so high that total OH ** (what totaled OH ** of each raw material at the rate of a compounding ratio), such as a polyol component generally mentioned above, are large. by making the quantity of the hard segment (organic isocyanate, a chain elongation agent, or cross linking agent) which forms polyurethane system foam 12 choose and increase, this is for upright-ization of the polymer which constitutes this foam 12 to progress, for example, is easily controllable by increasing Isocyanate INDEX (INDEX only being indicated by the table which is the ratio expressed with an isocyanate radical / hydroxyl group, or the amino group, and carries out back appearance).

[0037] By using the polyurethane system foam 12 which has physical properties which were mentioned above, while excelling in level difference dissolution nature especially, the pad 10 for polish which raised the polish rate can be obtained. And about destabilization of the polish rate by the degree-of-hardness change accompanying the temperature change of the viscoelasticity which said polyurethane system foam 12 has, it is avoidable further by using the matter used as the high hard segment of the cohesive force in which polymerizations, such as for example, aromatic series diamine, are possible as a cross linking agent which is one of said the auxiliary materials.

[0038] Generally, it is estimated by using the dynamic viscoelasticity which is viscoelasticity observed when distortion or stress which changes to a body periodically about fluctuation of viscoelasticity is applied, and three elements of the loss tangent ($\tan \delta = G''/G'$) computed from a storage modulus (G'), a loss modulus (G''), and these two elastics modulus are used. In this invention, the loss tangent showing the balance of said storage modulus which is the elastic component of the matter, and an elastic component and a viscous element is used, and maximum/minimum value is set up this storage modulus and the 10-90-degree C variability region of a loss tangent, and here so that three or less, i.e., this maximum, may become less than 3 times of the minimum value. For example, it is attained by said cross linking agent or the main raw material by carrying out arbitrary dose addition of the aromatic series diamine etc.

[0039] In addition, since addition of said cross linking agent has the operation which makes it improve not only about said storage modulus and a loss tangent but about a degree of hardness, about the addition of this cross linking agent, sufficient consideration is required for it.

[0040]

[Example(s) of Experiment] Next, the pad for polish applied to examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison by reaction injection molding was manufactured in the foaming condition and a process condition list from the contents which carried out various fluctuation of the presentation of Isocyanate INDEX, the amount of cross linking agents, etc. In addition, the pad for polish concerning this invention is not limited to this example of an experiment.

[0041] (Experiment conditions) The following raw materials were used, and thickness manufactured the pad for polish which has flute width [of 2mm], and pitch 15mm, and a grid-like spillway with a channel depth of 0.6mm by 1.27mm, and performed various measurement.

[0042] - polyol: (Use raw material) Trade name SBU polyol - isocyanate by M-372(172 KOH mg/g); Sumika Bayer Urethane: Trade name SBU isocyanate - catalyst by M-390(NCO%=23.0%); Sumika Bayer Urethane: Trade name The - cross linking agent A made from a DABCO 33LV; Sankyo air product: Trade name - cross linking agent B by Crosslinker0644(630 KOH mg/g); Sumika Bayer Urethane: Trade name SumifenVB (630 KOH mg/g); Sumika Bayer Urethane make [0043] (A presentation and various conditions) It describes in the following table 1.

[0044]

[Table 1]

	組 成							発泡条件		成形条件		
	主原料		副原料			水	不活性 ガス	ガス飽和 温度(℃)	ガス飽和 圧力(MPa)	成形型内 圧力(MPa)	キュア条件 (℃、sec)	注入時間 (sec)
			触媒	架橋剤								
	ポリオール	イソシアネート		A	B							
実施例 1	100	INDEX=1.20	0.1	10	-	-	Dry Air	40	0.6	常圧	70℃、60sec	1
実施例 2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	CO ₂	↑	6.0	20	↑	↑
実施例 3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	Dry Air	↑	0.6	常圧	↑	0.6
実施例 4	↑	↑	0.03	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	40℃、300sec	↑
実施例 5	↑	↑	0.1	↑	↑	1.0	↑	↑	↑	↑	70℃、60sec	1
実施例 6	↑	↑	↑	↑	↑	-	↑	↑	↑	↑	↑	0.55
比較例 1	↑	INDEX=1.08	↑	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	1
比較例 2	↑	INDEX=0.97	↑	↑	10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例 3	↑	INDEX=1.20	↑	15	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例 7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0.73

- ・副原料である、触媒、架橋剤A、Bおよび水の添加量の単位は全てp b w
- ・実施例5については、原料中に水が含まれており、これにより化学的発泡がなされている、すなわち化学的発泡法によりセル形成が行なわれたものといえる。

[0045] ** physical-properties value A: (Evaluation criteria and the evaluation approach) Measure by the approach based on a convention of a consistency JIS K 6401.

B: Use the Shore D hardness meter specified to a degree of hardness ASTM D 2240, and measure on condition that the temperature of 22 degrees C, and 55% of humidity RH.

C: The cel of five points which is carrying out opening to max about the 10mm four-way-type x5 place of arbitration from the diameter scanning electron microscope (SEM) image of an average cel (since it is a globular form cel, the diameter of opening changes with cross sections.) It assumed that it was a real ball, the bottom was elected as the opening diameter of the maximum distance = globular form cel of cel opening, and the average of the diameter at the maximum equator was made into the diameter of an average cel.

D, E: It measured using the maximum / minimum value dynamic viscoelasticity measuring device of a storage modulus and a loss tangent (REOMETO Rix Corp. make). A sinusoidal small distortion is applied to measurement and the approach of measuring the difference in the response of a viscous component and an elastic component is adopted. The Measuring condition covered 10-90 degrees C of temperature requirements, and data collection of it was carried out with tension mode on the frequency of 1Hz, and it made the evaluation value the numeric value acquired by doing the division of the maximum in the obtained data at the minimum value. Said temperature requirement (10-90 degrees C) is a setup after taking into consideration the condition of the slurry used at the time of polish.

The single-wafer-processing CMP equipment (the diameter of a platen: 500mm) of 1 platen (surface plate) / 1 head of a 6 inch specification is used as a grinder. Polish characterization : ** On condition that the following every evaluation criteria -- the optimal flattening-ed object -- respectively -- grinding -- F:polish rate, G:level difference dissolution nature, and H: -- getting damaged -- a sex and the homogeneity list within I:side -- J: -- the comprehensive evaluation as Bud for polish obtained from these was checked. here - - F:polish rate -- a numeric value -- it is -- H: -- getting damaged -- a sex -- O:O.K. or x:NG -- it is -- G:level difference dissolution nature and the homogeneity within I:side -- O: -- very good O: -- good **: -- it is inferior for a while -- or x: -- bad -- coming out -- J:synthesis evaluation -- O: -- **:use which can be used suitably being possible, or x:use was impossible, and it evaluated, respectively.

- condition surface plate and number of head rotations: -- 100 revolution-per-minute (ppm) polishing pressure force: -- 34kPa abrasive material: -- general-purpose SiO₂ slurry abrasive material flow rate for oxide films: -- it is 150 ml/min -- as a reference value -- as CMP -- current -- each above-mentioned evaluation concerning the pad for polish (trade name IC-1000; Rodel Nitta make) currently used standardly

was also carried out collectively.

[0046]-(Result) It describes in the following table 2. That is, it was checked that all can be used for polish of various semiconductor materials, such as a semi-conductor wafer, as I understood from comprehensive evaluation in the case of the pad for polish concerning this invention (examples 1-7). Especially, about the example 1 and example 2 in this example of an experiment, even if compared with the pad for polish mentioned as an example of reference, the still better result was obtained [emollience / about / being equal / and / level difference].

[0047]

[Table 2]

	各物性値					研磨特性				J
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
	密度 (g/cm ³)	D硬度	セル径 (μm)	貯蔵弾性率 最大値/最小値 の値	$\tan \delta$ 最大値/最小値 の値	研磨レート	段差解消性	スクラッチ	面内均一性	総合評価
実施例 1	1.00	65	15	1.5	2.5	3,300	◎	OK	○	○
実施例 2	↑	↑	3 (下限)	↑	↑	3,300 ~2,800	↑	↑	↑	↑
実施例 3	0.60	55	30	↑	↑	2,500	○	↑	↑	↑
実施例 4	↑	↑	150 (上限)	↑	↑	2,300	↑	↑	↑	↑
実施例 5	0.73 ~0.60	↑	100 (ガラス有)	↑	↑	2,800	↑	↑	Δ~×	Δ
実施例 6	0.55	50	35	↑	↑	1,900	Δ	↑	○	↑
比較例 1	1.00	38	15	0.5	0.5	800	×	↑	-	×
比較例 2	↑	55	↑	12 (温度依存有)	10 (転移点明確)	1,500 ~2,900 (不安定)	Δ	↑	×	↑
比較例 3	↑	85	↑	1.0	0.3	3,600	◎	NG	↑	↑
実施例 7	0.73	75	25	↑	↑	3,500	↑	OK	↑	○
参考例	0.73	55	70	2.5	3.2	3,200	Δ	OK	○	○

[0048] The pad for polish with the maximum/minimum value small also about temperature dependence in the storage modulus of a result So that the maximum/minimum value of $\tan \delta$ in each temperature which is held regardless of material rigidity to temperature also at the time of a temperature rise, and expresses the transition point of a material (change width of face) are small That is, it can be relatively called the small material matter of elastic-modulus change, and all can be referred to as desirable as a material of the pad for polish, so that the peak at the time of considering the $\tan \delta$ curve expressed centering on temperature serves as broadcloth.

[0049]

[Effect of the Invention] As explained above, while fabricating the gas dissolved raw material which made inert gas dissolved in a polyurethane system raw material by reaction injection molding according to the pad for polish concerning this invention, the polyurethane system foam which can be adopted suitable for the pad for polish which can attain the polish rate and the level difference dissolution nature which were strong to fluctuation of polish conditions and were excellent in controlling physical properties, such as a degree of hardness, a diameter of a cel, and a consistency, to arbitration, the homogeneity within a field, etc. is obtained. Moreover, the effectiveness which controls the temperature change of viscoelasticity is done so by adding matter, such as aromatic series diamine, in said polyurethane system raw material.

[Translation done.]

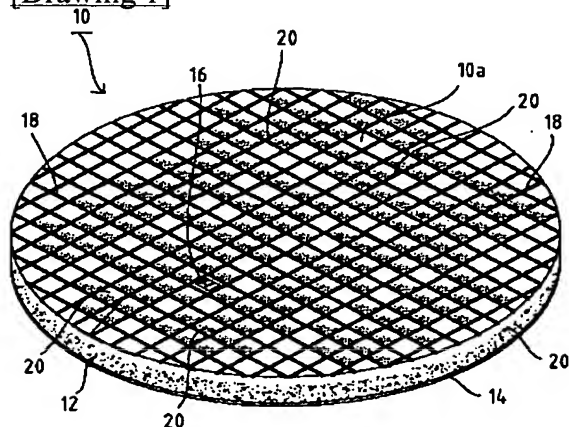
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

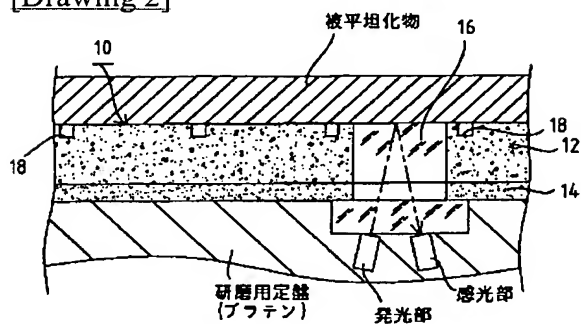
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

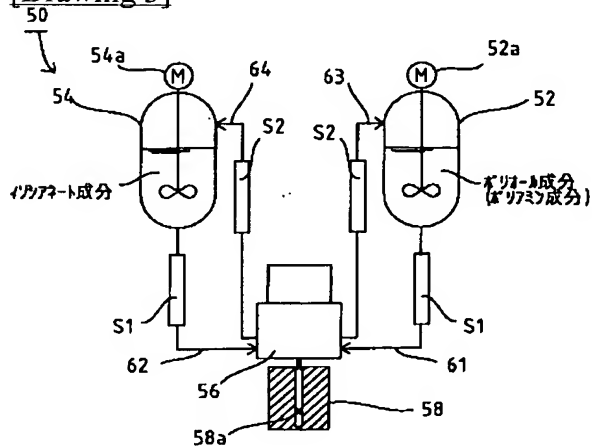
[Drawing 1]



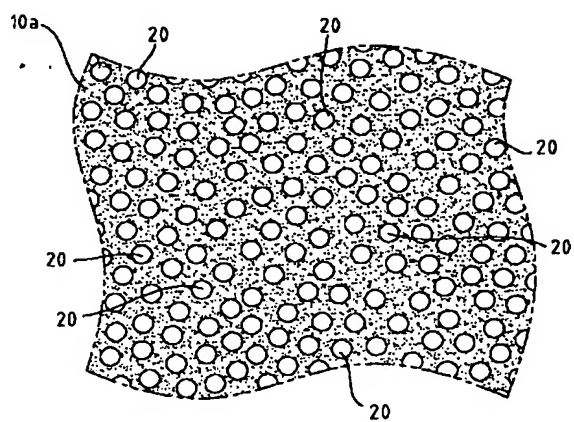
[Drawing 2]



[Drawing 3]



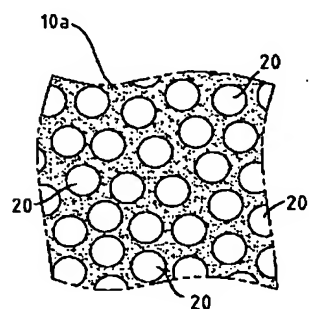
[Drawing 4]



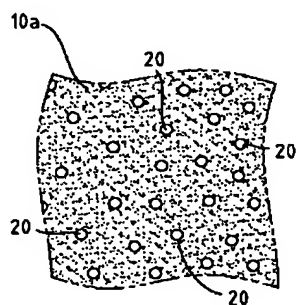
[Drawing 5]

(a)

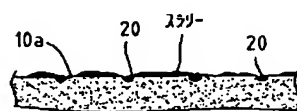
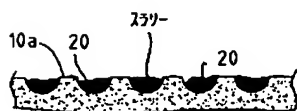
(c)



(b)



(d)



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062748

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

B24B 37/00
B29C 45/00
B29C 45/37
C08G 18/00
C08J 5/14
H01L 21/304
// (C08G 18/00
C08G101:00)
B29K 75:00
B29K105:04
B29L 31:00
C08L 75:04

(21)Application number : 2001-254971

(71)Applicant : INOAC CORP
ROGERS INOAC CORP

(22)Date of filing : 24.08.2001

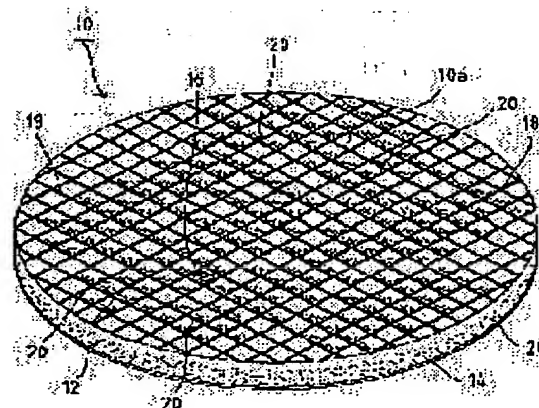
(72)Inventor : HISHIKI SEIGO

(54) ABRASIVE PAD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an abrasive pad of high quality, which is preferably used for chemical mechanical polishing (CMP) of a semiconductor wafer or the like, for example, not affected by change of polishing condition during polishing, and assures a superior polishing rate, elimination of steps, and uniformity on a surface.

SOLUTION: A raw material of polyurethane or polyurea and various kinds of auxiliary materials are mixed, and a gas dissolved material which is obtained by dissolving an inert gas under a pressurized condition is formed into a polyurethane group foam 12 through a reactive injection forming method. The polyurethane group foam 12 which is provided with fine and uniform cells 20 suitable for polishing semiconductor materials or the like, is used for the abrasive pad.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-62748
(P2003-62748A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	C 3 C 0 5 8
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 0 7 1
45/37		45/37	4 F 2 0 2
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	H 4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/14	C F F	C 0 8 J 5/14	C F F 4 J 0 3 4
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-254971(P2001-254971)

(22) 出願日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(71) 出願人 000119232

株式会社イノアックコーポレーション
愛知県名古屋市市中村区名駅南2丁目13番4号

(71) 出願人 593139123

株式会社ロジャースイノアック
東京都中央区銀座二丁目4番14号

(72) 発明者 日紫喜 誠吾

愛知県名古屋市熱田区神野町2丁目70番地
株式会社ロジャースイノアック内

(74) 代理人 100076048

弁理士 山本 喜幾

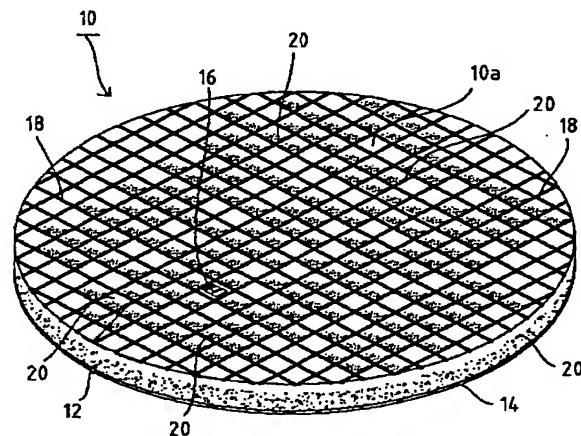
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用パッド

(57) 【要約】

【課題】 例えば半導体ウェハ等の化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing: CMP) に好適に使用され、研磨中の研磨条件変化に影響を受けず、優れた研磨レート、段差解消性および面内均一性を達成し得る高品質な研磨用パッドを提供する。

【解決手段】 ポリウレタンまたはポリウレアの主原料と各種副原料とを混合し、これに不活性ガスを加圧下で溶解させてなるガス溶存原料を反応射出成形法により成形することで得られ、半導体材料等の研磨に適した微細かつ均一なセル20を有しているポリウレタン系発泡体12を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタンまたはポリウレアの主原料と各種副原料とを混合し、これに不活性ガスを加圧下で溶解させてなるガス溶存原料を、反応射出成形法により反応射出成型内(58)に射出することで得た所要形状のポリウレタン系発泡体(12)であって、前記ポリウレタン系発泡体(12)は、前記射出成型(58)内で反応して半導体材料等の研磨に適した微細かつ均一なセル(20)を有していることを特徴とする研磨用パッド。

【請求項2】 前記セル(20)の平均径は、1～50μm、好ましくは15～30μmの範囲に設定される請求項1記載の研磨用パッド。

【請求項3】 前記ポリウレタン系発泡体(12)は、その高密度が0.6～1.0g/cm³、好ましくは0.7～1.0g/cm³の範囲に設定される請求項1または2記載の研磨用パッド。

【請求項4】 前記ポリウレタン系発泡体(12)は、そのショアーD硬度(ASTM D 2240に規定)が40～80、好ましくは55～75の範囲に設定される請求項1～3の何れかに記載の研磨用パッド。

【請求項5】 前記副原料の一つとして、例えば芳香族ジアミンを使用して得られる発泡体の結晶性を向上させ、これにより10～90℃における貯蔵弾性率(G')および損失正接(tanδ=損失弾性率(G'')/貯蔵弾性率(G'))の最大値は最小値の3倍以内である請求項1～4の何れかに記載の研磨用パッド。

【請求項6】 前記反応射出成型(58)には、所定のパターンが施され、これにより該パターンが前記ポリウレタン系発泡体(12)の表面に転写される請求項1～5の何れかに記載の研磨用パッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、研磨用パッドに関し、更に詳細には、半導体ウェハ等の高い精度でその表面の平坦化が要求される部材を研磨し得る化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing;CMP)に好適に使用し得る研磨用パッドに関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近の飛躍的な技術進歩を支える重要なテクノロジーとして、コンピュータ等の情報技術機器の高度化が挙げられる。前記情報技術の高度化は、使用される情報機器のCPU(中央演算装置)、すなわち該CPUを構成する超LSIデバイスの高性能化・高集積化により達成されているといっても過言ではない。この高性能化・高集積化を大きく向上させ得る方法の一つとして、前記超LSIの水平方向の高集積化、すなわち素子の微細化を追求する一方で、垂直方向の高集積化も、すなわち配線の多重化が実施されつつある。

【0003】前記配線の多重化において最も重要なファ

クターは、後述する層間絶縁膜や配線金属膜等の金属配線の配線パターンを露光する際の光リソグラフィーの焦点深度(DOF)を確保する、すなわち表面の凸凹段差が該パターン露光の焦点深度より小さいことであり、そのため高精度な平坦化が必要とされる。これは配線が多重化された多層配線を形成するプロセスにおいては、層間絶縁膜や配線金属膜等に一定以上の凸凹段差が存在すると、焦点合わせが充分に行なえなかったり、または微細配線構造の形成が不可能となってしまうからである。

【0004】前述の高精度な平坦化の達成は、従来のSOG(Spin on Glass)またはエッチバックでは困難であり、これらに代わる方法としてCMP(化学機械研磨)等の超精密ポリシングが一般的となりつつある。前記CMPによる平坦化は、半導体ウェハ等の被平坦化物の被研磨表面に、シリカやアルミナ等の微粒子をアルカリ性または酸性の化学的浸食性のある水溶液中に混合・分散させた研磨剤(一般的にスラリーと呼ばれられるので、本発明においても以下、この用語を使用する)と、弾性研磨材(以下、研磨用パッドと云う)とを使用することで実施されるものである。

【0005】前記研磨用パッドとしては、不織布やポリウレタン等の弾性発泡体を使用され、殊にリント等が研磨時に排出されず、かつ前記スラリーを保持し得る表面気泡構造を制御下に製造し得るポリウレタン発泡体が殊に好適であった。前記ポリウレタン発泡体を材質とする研磨用パッドは、所定の硬度および弾性等の物性を有するように原料および成形条件を設定して大きなブロック状ポリウレタン発泡体(以下、ケーキと云う)を化学的発泡法により作製し、スライス加工等することで該ケーキを所定の厚さのシート状物として、最終的に打ち抜き等を施すことで円盤上等の研磨に好適な形状に加工することで製造されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、化学的発泡法により製造される前記研磨用パッドは、内部に形成され最終的に得られる製品の平坦度を左右するスラリーの保持度合い等に大きな影響を与えるセルの大きさおよび分散が、充分に制御できず不均一となってしまう、その結果充分な平坦度を達成するための精密な研磨が困難となってしまう問題を内在している。

【0007】また前記ケーキから別の切り出し工程でスライスすることで、所定厚さの研磨用パッドの基となるシート状物を得ているので、最終的に得られる研磨用パッドの表面平坦性は該切り出し工程の精度によるが、この精度は十分に高いとはいえず該研磨用パッドの材質の段階で被平坦化物の平坦化精度が決定されてしまう。一般にポリウレタン発泡体の如き高分子素材にスライスや切削・研削を施す場合には、該高分子素材が有する粘弾性により切削部分で刃物等の切りしろの変位、所謂逃げが生じてしまうため10μm以下の制御は困難であると

知られている。

【0008】一方、前記CMPにおける平坦化向上の手段としては、研磨条件の改善(低圧・高相対速度研磨)または研磨用パッドの高硬度化が考えられる。しかし、前者は研磨用パッドの材質が有する研磨時における物性の変化、すなわち粘弾性の変化により達成が困難であり、後者の場合は、硬度化の設定が難しく、該硬度が高すぎれば該研磨用パッドによる被研磨表面へのスクラッチ(傷付き)が懸念される。後者の高硬度化については高密度化を進めることによってもある程度達成可能だが、前記研磨用パッド表面におけるスラリーの保持性(ウェハ面内でのスラリー供給量の定量化)を考慮すると、一般的な化学的発泡法や物理的発泡法のような微細なセルを形成できない製法では、高密度化に比例してセル分布に不具合が生じ、該セルの均一分布性を達成し得ない。更に最近では、前者の研磨条件の改善方法の一つとして、周長が長いリニア研磨方式の研磨用パッドの使用が提案されているが、新たな研磨機の購入等の大幅な設備投資に係る資金投資が必要となり、問題の根本的な解決方となり得るが、容易には導入し得ない。

【0009】殊にトレンチ分離(Shallow Trench Isolation; STI)と称される素子分離法に利用されるCMPにおいては、素子分離パターンに対する依存性を軽減する工夫として高硬度パッドによる低圧高線速度研磨が提案されている。しかしポリウレタン発泡体の研磨用パッドの場合、研磨中に該パッド表面の温度が被研磨表面との摩擦によって瞬時に上昇してしまう。その結果、前記研磨用パッド表面の粘弾性が変化してしまい、研磨レート、すなわち単位時間当たりの研磨作業量が不安定となってしまふ欠点も指摘される。

【0010】

【発明の目的】この発明は、従来の技術に係る研磨用パッドに内在していた問題に鑑み、これを好適に解決するべく提案されたものであって、例えば半導体ウェハ等の化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)に好適に使用され、研磨中の研磨条件変化に影響を受けず、優れた研磨レート、段差解消性および面内均一性を達成し得る高品質な研磨用パッドを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題を克服し、所期の目的を達成するため本発明に係る研磨用パッドは、ポリウレタンまたはポリウレアの主原料と各種副原料とを混合し、これに不活性ガスを加圧下で溶解させてなるガス溶存原料を、反応射出成形法により反応射出成型型内に射出することで得た所要形状のポリウレタン系発泡体であって、前記ポリウレタン系発泡体は、前記射出成型型内で反応して半導体材料等の研磨に適した微細かつ均一なセルを有していることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】次に本発明の好適な実施例に係る研磨用パッドにつき、好適な実施例を挙げて、以下説明する。本願発明者は、ポリウレタン系原料に不活性ガスを溶存させたガス溶存原料を反応射出成形法により成形すると共に、硬度、セル径および密度等の物性を任意に制御することにより、研磨条件の変動に強く、優れた研磨レートおよび段差解消性を維持し得る研磨用パッドに好適に採用し得るポリウレタン系発泡体が得られることを知見したものである。また架橋剤として、例えば芳香族ジアミンを採用することでポリウレタン系発泡体が有する温度による粘弾性変化を抑制し得ることも併せて知見した。

【0013】本実施例に係る研磨用パッド10は、図1に示す如く、円形シート状に成形され、研磨面10aを構成するポリウレタン系発泡体12と、この発泡体12の片面側略全体に一体的に積層された緩衝パッド14とから基本的に構成される。また前記研磨用パッド10の一部には、該パッド10の厚さ方向の全長に亘って備えられると共に、透光性を有して該パッドの使用時において、研磨される被平坦化物の被研磨表面の様子を常時確認し得る研磨終点検出用小窓16が備えられている。なお前記研磨終点検出用小窓16としては、前記ポリウレタン系発泡体12と同材質であり、かつソリッドな樹脂体等が好適に使用される。前記研磨用パッド10の研磨面10aを構成するポリウレタン系発泡体12と同材質とすれば、反応射出成形により成形される該ポリウレタン系発泡体12との馴染みが良好となり、研磨中に分離してしまうような事態を回避し得るためである。

【0014】前記研磨終点検出用小窓16を備える研磨用パッド10については、図2に示すような所要の発光部および感光部を備えた研磨用定盤を使用することで、被平坦化物における被研磨面の研磨度を逐次確認しつつ、研磨作業を実施し得る。このため研磨に必要なとされる加工マージンを最小限とすることができ、その結果研磨時間の低減および効率的な研磨を達成し得る。

【0015】また前記研磨用パッド10の研磨面10aには、研磨のためのスラリーおよび研磨時に被平坦化物から発生する、所謂研磨くずを効率的に系外に排出するための所定深さの排出溝18が格子状に形成されている。

この排出溝18の深さは、前記被平坦化物の材質や研磨レートによって最適値が変化するものであるが、一般的には0.1~0.5mm程度に設定される。また前記排出溝18が形成される形状パターンとしては、前述の格子状の他に、前記研磨用パッド10と同じ中心の同心円状、渦巻き状または放射線状等或いは所要径の穿孔を多数穿設するような形状が採用されるが、これらの形状に限定されるものではなく、研磨時の該研磨用パッド10の研磨に伴う回転等の運動により、前記研磨くずを効率的に排出し得る形状であれば如何なる形状であっても採用可能である。

【0016】前記研磨用パッド10を製造する反応射出成形法による製造装置について以後の説明の理解に資するため、ポリウレタン発泡体を材質とする該研磨用パッド10の製造装置および反応射出成形法の概略について説明する。

【0017】前記製造装置50は、図3に示す如く、ポリオール(ポリアミン)成分を貯蔵する第1原料タンク52、イソシアネート成分を貯蔵する第2原料タンク54、ミキシングヘッド56および反応射出成形型58から基本的に構成され、該第1原料タンク52とミキシングヘッド56、該第2原料タンク54とミキシングヘッド56とは夫々供給管路61,62で接続されている。前記第1および第2原料タンク52,54には、夫々ミキサ52a,54aが配設されており、各原料タンク52,54内に貯留される各原料を制御下に攪拌するようになっており、また前記ミキシングヘッド56に至る経路上には夫々ストレーナ、メタリングポンプ等の送出ポンプおよび高圧フィルタ等の付帯設備S1が設けられている。

【0018】そして前記ミキシングヘッド56からは、射出に供されなかった各原料を前記原料タンク52,54に送り戻すための返送管路63,64が夫々設けられており、前記ポリオール成分については前記第1原料タンク52、ミキシングヘッド56、第1原料タンク52の経路で、イソシアネート成分については前記第2原料タンク54、ミキシングヘッド56、第2原料タンク54の経路で夫々常時0.1~50MPa程度の圧力で循環されるようになっている。また前記返送管路63,64の経路途中には、必要に応じて熱交換機等の付帯設備S2が設置される。

【0019】反応射出成形法を前記製造装置50でポリウレタン系発泡体を製造する工程を使用して説明すると、前記第1原料タンク52と第2原料タンク54内は、何れも空気または乾燥窒素ガス等の不活性ガスによって、送出ポンプに支障をきたさない0.1~50MPaの範囲の一定圧力に加圧されており、また各原料タンク52,54内の各原料はミキサ52a,54aにより夫々一定速度で攪拌され所定温度に保持されている。また前記両原料タンク52,54の上層部は不活性ガスで覆われており、前記ミキサ52a,54aによる各原料の攪拌で該原料が対流し、その結果バブリング作用により該原料中に所定容量の不活性ガスが溶存することになる。実際にはポリオール成分およびイソシアネート成分の双方に不活性ガスを溶存させる必要はなく、化学的に安定性の高い該ポリオール成分中に、触媒、鎖延長剤および/または架橋剤等の所定の副原料を添加・混合し、ここに該不活性ガスを溶存させたガス溶存原料とすればよい。

【0020】なお本発明で云うポリウレタン系発泡体のポリウレタンとは、有機イソシアネートと活性水素化合

物との重付加反応によって生成するウレタン(ウレア)結合を有するポリマーの総称であり、実際に使用されているポリウレタンはポリイソシアネートおよびポリオールとを基材とし、これに前述の副原料が適宜添加されることで合成され、これらの組み合わせによって様々な物性を持ったポリマーが得られる。また前記不活性ガスとしては、拡散係数の大きいCO₂や、他入手が比較的容易なN₂、Ar、ドライエアー(高温空気の場合、含まれる水分がイソシアネートと反応してガスを発生させてしまい、発泡体の発泡状態に影響するため通常使用されない)等の前述のポリウレタン合成の重付加反応等に影響を与えないものであれば採用し得る。

【0021】前記ポリオール成分としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールまたはポリジエン系ポリオール等が使用され、これらのポリオールは単独でまたは2種類以上を併用した形で使用される。また前記ポリアミン成分としては、前記ポリオール成分が有する水酸基が、アミノ基に置換されている各種物質が好適に使用される。

【0022】前記イソシアネート成分としては、トルエンジイソシアネート(TDI)、TDIブレポリマー、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、クルードMDI、ポリメリックMDI、ウレトジオン変性MDIまたはカルボジイミド変性MDI等が使用される。またこれらのブレポリマーを用いてもよく、更に本発明に使用し得る物質は、ここに記載の各物質だけに限定されるものではない。

【0023】そして2つの前記各原料は、前記ミキシングヘッド56内で衝突混合され、直ぐに製造すべき前記研磨用パッド10の外部輪郭形状のキャビティ58aを有し、所定の型内圧に設定された反応射出成形型58内へ所定時間射出されることで、混合された該原料の反応・硬化が進行すると共に、該原料内に溶存している不活性ガスを放出させ、該不活性ガスの膨張を利用して該原料を発泡させて前記キャビティ58aを外輪郭形状とした発泡体を成形するものである。従って、前記緩衝パッド14および研磨終点検出用小窓16については、予め対応部材を前記反応射出成形型58内の所定位置に設置することで、前記排出溝18は前記キャビティ58aを対応する形状とすることで容易に取付または形成し得る。

【0024】発泡については前記不活性ガスをガス飽和圧力下から、より低いまたは高い圧力状態にある反応射出成形型58内に射出することで、減圧等の圧力変化の作用により該不活性ガスを該混合原料中に放出させることでなされる。この際、前記不活性ガスの放出については、該ガスが溶存している同一平衡系の混合原料中であれば、部位を問わず同一の確率でなされるものであり、また放出ガスの膨張速度も略同一となるので、部位による不均一性を発現することなく、すなわち均一かつラン

ダムに放出され、また略同一径を有するセルとなる。また前述のように同一平衡系であるため、略真球形状となり、発泡体の押圧力が均一になるといった効果が期待される。

【0025】また前記セルの膨張は、基本的には混合されて反応・硬化が進行する速度により決定され、これは前記反応の速度を制御することで、前記セルの膨張の度合い、すなわちセル径が制御可能であることを示しており、前記反応射出成形法を用いた場合には、2相の原料を混合した直後に成型型58に射出されるので、反応・硬化速度が速く他の成形方法では成形不可能な原料組成であっても使用可能であると共に、より小さなセル径状態の発泡体を製造し得る。

【0026】なお前記反応射出成形は、従来自動車の内装品などの成形方法として使用される製造方法であり、発泡方法として前述した不活性ガス溶存利用の方法の他、低温度にて揮発する、例えば低分子量クロロフルオロ炭化水素、塩化メチレン、ペンタン等の液体が使用され硬化前の液状反応混合物より揮発してセルを形成する、所謂物理的発泡法、発泡剤としての水をポリオール成分に添加し、これをイソシアネート成分と混合した後にイソシアネートとの反応により二酸化炭素を発泡ガスとして遊離させてセルを形成する、所謂化学的発泡法、または反応混合物または一方の原料中に前記不活性ガスを吹き込み、攪拌時に剪断させることでセルを形成する、所謂機械的発泡法が適宜採用可能であるが、得られるセルの均一分散性やセル径の同一性については悪化する場合があるので留意が必要である。

【0027】また通常、前記反応射出成形により得られる発泡体の表面には、スキン層と呼ばれる数 μm 程度の高密度層が形成されるが、このスキン層は研磨用パッドのコンディショニング、すなわち使用前の準備において容易に除去することができるので、殊に研磨用パッドとしての使用用途には問題を生じない。更に不活性ガスの溶解速度を向上させると共に、ガス飽和濃度を著しく増大させた超臨界流体を使用する方法も参考となる。

【0028】前記研磨用パッド10の研磨面10aを拡大してみると、前述の作用により放出された不活性ガスが元となり略同一径を有する多数のセル20が図4に示す如く、全体に均一に分散している。前記セル20のセル径は、後述する反応射出成形条件である反応射出成型型内圧力、ガス飽和圧力(原料タンク内圧力)およびキュア条件(温度・時間)並びにゲル化時間、すなわち反応射出成形時に原料が射出されて硬化するまでの時間および密度等により影響を受ける。

【0029】前記セル径は、成型型内圧力等が高ければ反比例的に小さくなり、キュア温度が低くなる等の条件によりゲル化時間等が長くなれば比例的に大きくなる。前記成型型内圧力およびキュア温度は設定により、ゲル化時間は触媒等による原料反応性の調整により、夫々任

意に制御が可能である、また前記セル径は得られる発泡体の嵩密度によっても、制御可能である(後述)。なお原料の粘度を上げることでもセル径を制御し得るが、ミキシングの完全化および成型型内の流動性等が悪化することが考えられるため、好適な利用はなされない。

【0030】前記セル径の平均は、 $1\sim50\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim30\mu\text{m}$ の範囲に設定される。殊に前記セル径を $\sim30\mu\text{m}$ 程度と微細な大きさとした場合、前記研磨面10aのセル深度が小さくなるため、コンディショニング(ドレッシング)量を小さくすることができる。このドレッシングの簡易化は、研磨用パッドの摩耗量を抑制し、結果的に研磨パッド10の寿命向上の効果を奏する。

【0031】なお前記セルの平均径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合、製造される研磨用パッド10における断面のエッジ垂れや、研磨くず等によるセルの目詰まりが比較的容易に発生してしまい研磨状態が不安定となり、ドレッシング回数を増加させて頻繁に行なわなければならない。また $50\mu\text{m}$ を越える場合、セル径にバラつきが生じ易く、スラリーの均一保持性が低下して、その結果研磨用パッド10の品質が安定化しなくなる。更にこのバラつきが顕著な場合、研磨用パッド10に部分的に密度差が生じてしまい、研磨状態にも支障を与えることが考えられる。

【0032】前記嵩(見かけ)密度については、前述した如くセル径にも影響を与えるが、それ以上に研磨レートに大きな影響を与えるものである。すなわち図5に示す如く、前記セル径が同一の場合、密度により研磨面10a上の平坦部分(研磨可能部分):セル部分(スラリーおよび研磨くず保持部分)の比率が変化することになるためであり、その高密度が $0.6\sim1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.7\sim1.0\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲に設定され、一般的には前記不活性ガスが溶存させたガス溶存混合原料を用いて反応射出成形により発泡体を得る場合には、該嵩密度は該混合原料の反応射出成型型58への射出の注入スピード、すなわち注入時間を変更することにより容易に調整可能である。また予め原料中に溶存させる不活性ガスの量を調整してもよい。

【0033】前記嵩密度が $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合、後述する硬度が充分であっても前記研磨面10aにおける微細セルが占める割合、すなわちセル部分(スラリーおよび研磨くず保持部分)が多くなる一方で平坦部分(研磨可能部分)が減少してしまう(図5(a)参照)。これによりスラリーが前記研磨面10aの平坦部分上に存在し、被研磨面を研磨する時間が短くなり(図5(b)参照)、その結果研磨レートが悪化してしまう。また $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ を越える場合、前記研磨面10aがソリッド状態に近づき(図5(c)参照)、発泡体としてスラリーを保持する能力が著しく落ちてしまい(図5(d)参照)、効率よくスラリーを消費できなくなり研磨自体のランニング

コストが増大してしまう。更には研磨用パッド10における研磨面10aでのスラリーの乾きは、研磨粒子の凝集を引き起こしスクラッチの原因にもなる。

【0034】また前記研磨用パッド10をなすポリウレタン系発泡体12の材料硬度も研磨性能を考えた場合には重要な指標の1つであり、本発明においては、そのショアーD硬度が40～80、好ましくは55～75の範囲に設定されるものである。前記ショアーD硬度が40未満の場合、柔らか過ぎてウェハ等の被平坦化物の凸凹表面に馴染んで凸部からの積極的な研磨がなされず、大きな加工マージンが必要とされ無駄が多くなる。一方、ショアーD硬度が80を越える場合、研磨時に削れてしまう研磨用パッド10自体の小片くずにより、被研磨面にスクラッチが発生してしまう。従って前述のスクラッチを発生させず、かつ段差解消性に優れた研磨用パッドのショアーD硬度としては、55～75のが好適である。

【0035】また前記緩衝パッド14の如き、研磨面10aを構成するポリウレタン系発泡体12より柔らかい物質を多層化することによって、被平坦化物の面内均一性を向上させ得る。更にショアーD硬度が前述の如く、55～75の範囲となる研磨用パッドは、従来のメタルCMPで見られたディッシングまたはエロージョン等の構造的な加工欠陥の防止の観点でも有利である。

【0036】前記ショアーD硬度は、一般的に前述したポリオール成分等のトータルOH価(個々の原料のOH価を配合比率で総和したもの)が大きいほど高くなるものである。これはポリウレタン系発泡体12を形成するハードセグメント(有機イソシアネート、鎖延長剤または架橋剤)を選択・増量させることにより、該発泡体12を構成するポリマーの剛直化が進むためであり、例えば、イソシアネートINDEX(イソシアネート基/水酸基またはアミノ基で表される比で、後述する表等では単にINDEXと記載される)を増大させることで容易に制御可能である。

【0037】前述したような物性を有するポリウレタン系発泡体12を使用することで、殊に段差解消性に優れると共に、研磨レートを向上させた研磨用パッド10を得ることができる。そして更に、前記ポリウレタン系発泡体12が有する粘弾性の温度変化に伴う硬度変化による研磨レートの不安定化については、前記副原料の1つである架橋剤として、例えば芳香族ジアミン等の重合可能な凝集力の高いハードセグメントとなる物質を使用す

ることで回避が可能である。

【0038】一般に粘弾性の変動については、物体に周期的に変化する歪みまたは応力を加えたときに観測される粘弾性である動的粘弾性を使うことで評価され、貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')およびこれら2つの弾性率から算出される損失正接($\tan \delta = G''/G'$)の3つの要素が使用される。本発明においては、物質の弾性要素である前記貯蔵弾性率と、弾性要素と粘性要素とのバランスを表す損失正接を使用し、該貯蔵弾性率および損失正接の10～90℃の変化範囲、ここでは最大値/最小値が3以下、すなわち該最大値は最小値の3倍以内となるように設定される。例えば前記架橋剤または主原料に芳香族ジアミン等を任意量添加することで達成される。

【0039】なお前記架橋剤の添加は、前記貯蔵弾性率および損失正接だけでなく、硬度についても向上させる作用があるので、該架橋剤の添加量については充分な考慮が必要である。

【0040】

【実験例】次に、反応射出成形法により実施例1～7および比較例1～3に係る研磨用パッドを、その発泡条件、成形条件並びにイソシアネートINDEXおよび架橋剤量等の組成を各種変動させた内容で製造した。なお本発明に係る研磨用パッドは、この実験例に限定されるものではない。

【0041】(実験条件)以下の原料を使用して、厚さが1.27mmで、溝幅2mm、ピッチ15mmおよび溝深さ0.6mmの格子状排出溝を有する研磨用パッドを製造して、各種測定を行なった。

【0042】(使用原料)

・ポリオール：商品名 SBUポリオール M-372 (172KOH mg/g);住化バイエルウレタン製

・イソシアネート：商品名 SBUイソシアネート M-390 (NCO%=23.0%);住化バイエルウレタン製

・触媒：商品名 DABCO 33LV;三共エアプロダクト製

・架橋剤A：商品名 Crosslinker 0644 (630KOH mg/g);住化バイエルウレタン製

・架橋剤B：商品名 Sumifen VB (630KOH mg/g);住化バイエルウレタン製

【0043】(組成および各種条件)下記の表1に記す。

【0044】

【表1】

	組 成						発泡条件		成形条件		
	主原料		副原料		水	不活性 ガス	ガス飽和 温度(℃)	ガス飽和 圧力(MPa)	成型型内 圧力(MPa)	キュア条件 (℃, sec)	注入時間 (sec)
	ポリマー	インシアート	触媒	架橋剤 A B							
実施例1	100	INDEX=1.20	0.1	10	-	Dry Air	40	0.6	常圧	70℃, 60sec	1
実施例2	↑	↑	↑	↑	↑	CO ₂	↑	6.0	20	↑	↑
実施例3	↑	↑	↑	↑	↑	Dry Air	↑	0.6	常圧	↑	0.6
実施例4	↑	↑	0.03	↑	↑	↑	↑	↑	↑	40℃, 300sec	↑
実施例5	↑	↑	0.1	↑	↑	1.0	↑	↑	↑	70℃, 60sec	1
実施例6	↑	↑	↑	↑	↑	-	↑	↑	↑	↑	0.55
比較例1	↑	INDEX=1.08	↑	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	1
比較例2	↑	INDEX=0.97	↑	↑	10	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例3	↑	INDEX=1.20	↑	15	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0.73

- ・副原料である、触媒、架橋剤A、Bおよび水の添加量の単位は全てp b w
- ・実施例5については、原料中に水が含まれており、これにより化学的発泡がなされている、すなわち化学的発泡法によりセル形成が行なわれたものといえる。

【0045】(評価項目および評価方法)

①物性値

A：密度

J I S K 6 4 0 1 の規定に準拠した方法により測定。

B：硬度

ASTM D 2 2 4 0 に規定される Shore D 硬度計を使用し、温度22℃、湿度55%RHの条件で測定。

C：平均セル径

走査型電子顕微鏡(SEM)像より任意の10mm四方×5ヶ所について最大に開口している5点のセル(球形のセルであるため断面によって開口径が異なる。真球と仮定しセル開口部の最大距離=球形セルの開口直径とした)を選出し、その最大直径の平均値を平均セル径とした。

D、E：貯蔵弾性率および損失正接の最大値/最小値
動的粘弾性測定装置(レオメトリックス社製)を用いて測定した。測定には小さな正弦波歪をかけ、そして粘性成分と弾性成分の応答の違いを測定する方法が採用されている。測定条件は温度範囲10～90℃に亘って、1Hzの周波数で引張りモードによってデータ収集し、得られたデータにおける最大値を最小値で除算して得られた数値を評価値とした。前記温度範囲(10～90℃)は研磨時に使用するスラリーの状態を考慮した上での設定である。

②研磨特性評価：研磨機として、6インチ仕様の1ブラテン(定盤)/1ヘッドの枚葉式CMP装置(ブラテン

径：500mm)を使用し、以下の条件で、各評価項目毎に最適な被平坦化物を夫々研磨して、F：研磨レート、G：段差解消性、H：傷付き性およびI：面内均一性並びにJ：これらから得られる研磨用パッドとしての総合評価を確認した。ここでF：研磨レートは数値で、H：傷付き性は○：OKまたは×：NGで、G：段差解消性およびI：面内均一性は、◎：非常によい、○：よい、△：少し劣るまたは×：悪いで、J：総合評価は、○：好適に使用し得る、△：使用可または×：使用不可で夫々評価した。

・条件

定盤およびヘッド回転数：100回転/分(p p m)

研磨圧力：34 kPa

研磨剤：汎用の酸化膜用SiO₂スラリー

研磨剤流量：150ml/min

なお参考値として、CMPとして現在標準的に使用されている研磨用パッド(商品名 IC-1000;ロデール・ニッタ製)に係る前述の各評価も併せて実施した。

【0046】(結果)下記の表2に記す。すなわち本発明に係る研磨用パッドの場合(実施例1～7)、総合評価から分かる通り、何れも半導体ウェハ等の各種半導体材料の研磨に使用し得ることが確認された。殊に本実施例における実施例1および実施例2については、参考例として挙げた研磨用パッドに較べても遜色がないばかりか、段差緩和性については更に良好な結果が得られた。

【0047】

【表2】

	各物性値					研磨特性				
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	密度 (g/cm ³)	D硬度	セル径 (μm)	貯蔵弾性率 最大値/最小値 の値	$\tan \delta$ 最大値/最小値 の値	研磨レート	段差解消性	スクラッチ	面内均一性	総合評価
実施例1	1.00	65	15	1.5	2.5	3,300	◎	OK	○	○
実施例2	↑	↑	3 (下限)	↑	↑	3,300 ~2,800	↑	↑	↑	↑
実施例3	0.60	55	30	↑	↑	2,500	○	↑	↑	↑
実施例4	↑	↑	150 (上限)	↑	↑	2,300	↑	↑	↑	↑
実施例5	0.73 ~0.60	↑	100 (バネ付)	↑	↑	2,800	↑	↑	Δ~×	Δ
実施例6	0.55	50	35	↑	↑	1,900	Δ	↑	○	↑
比較例1	1.00	38	15	0.5	0.5	800	×	↑	-	×
比較例2	↑	55	↑	12 (温度依存有)	10 (転移点明確)	1,500 ~2,900 (不安定)	Δ	↑	×	↑
比較例3	↑	85	↑	1.0	0.3	3,600	◎	NG	↑	↑
実施例7	0.73	75	25	↑	↑	3,500	↑	OK	↑	○
参考例	0.73	55	70	2.5	3.2	3,200	Δ	OK	○	○

【0048】温度依存性についても、結果における貯蔵弾性率における最大値/最小値が小さい研磨用パッドは、温度上昇時にも素材剛性が温度に関係なく保持されるものであり、また素材の転移点を表す各温度における $\tan \delta$ の最大値/最小値(変化幅)が小さい程、すなわち温度を軸として表した $\tan \delta$ 曲線を考えた場合のピークがブロードとなる程、相対的に弾性率変化の小さい素材物質と云え、何れも研磨用パッドの素材として好ましいといえる。

【0049】

【発明の効果】以上に説明した如く、本発明に係る研磨用パッドによれば、ポリウレタン系原料に不活性ガスを溶存させたガス溶存原料を反応射出成形法により成形すると共に、硬度、セル径および密度等の物性を任意に制御することで、研磨条件の変動に強く、優れた研磨レート、段差解消性および面内均一性等を達成し得る研磨用パッドに好適に採用し得るポリウレタン系発泡体が得られる。また芳香族ジアミン等の物質を前記ポリウレタン系原料に添加することで、粘弾性の温度変化を抑制する

効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な実施例に係る研磨用パッドを示す斜視図である。

【図2】前研磨終点検出用小窓を備える研磨用パッドを使用した研磨の様子を示す概略図である。

【図3】ポリウレタン系発泡体を反応射出成形にて製造する反応射出成形装置の一例を示す概略図である。

【図4】研磨用パッドの研磨面を示す拡大平面図である。

【図5】研磨用パッドの高密度が研磨特性に与える影響を示す概略図であり、(a)および(b)については高密度が高い場合を、(c)および(d)については高密度が低い場合を夫々示している。

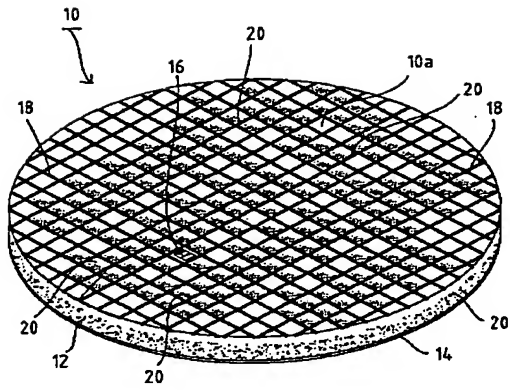
【符号の説明】

12 ポリウレタン系発泡体

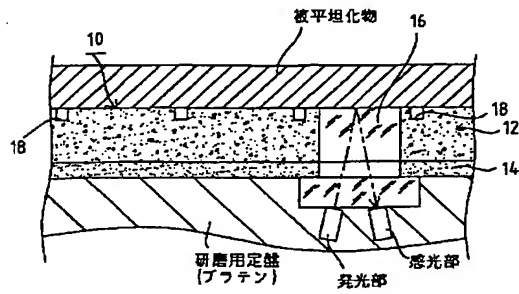
20 セル

58 反応射出成型型

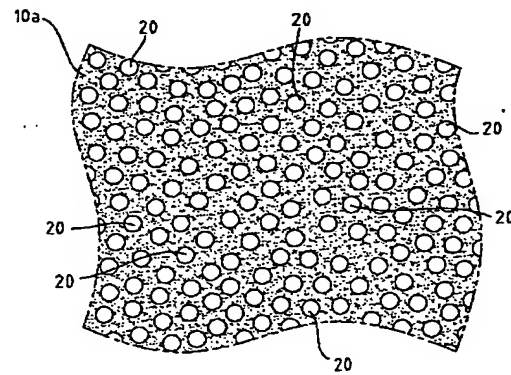
【図1】



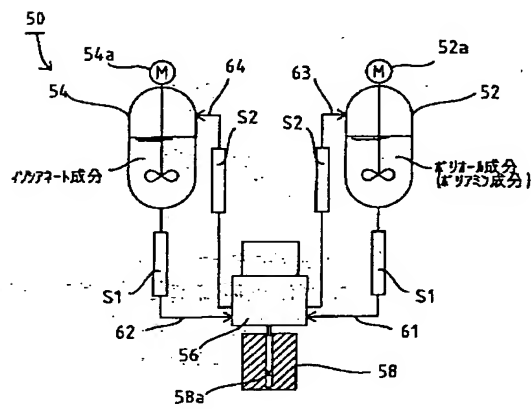
【図2】



【図4】

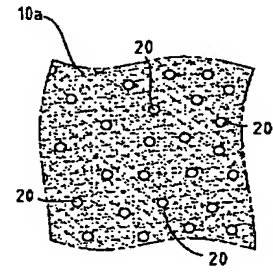
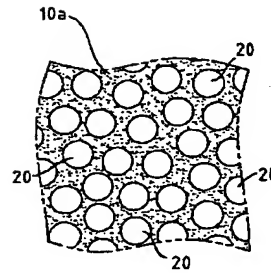


【図5】



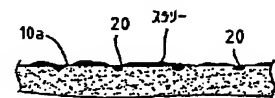
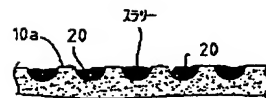
(a)

(c)



(b)

(d)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 F
//(C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 101:00	
101:00)		B 2 9 K 75:00	
B 2 9 K 75:00		105:04	
105:04		B 2 9 L 31:00	
B 2 9 L 31:00		C 0 8 L 75:04	
C 0 8 L 75:04			

F ターム (参考) 3C058 AA07 AA09 CA01 CB01 DA12
 DA17
 4F071 AA53 AE01 DA20
 4F202 AA42 AB02 AB08 AF16 AG20
 AH81 AR12 AR15 AR20 CA13
 CB02 CD23 CK11
 4F206 AA42 AB02 AB08 AF16 AG20
 AH81 AR12 AR15 AR20 JA01
 JF01 JF02 JF04 JM01 JN16
 4J034 DA01 DF01 DF02 DG01 GA05
 GA33 HA07 HB06 HC12 HC34
 HC52 HC64 HC67 HC71 NA01
 QC01 QD02 RA11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.